

@Derwent Information

## Incombustible material generating no toxic smoke gases - is prepd. by reacting alumina, phenoplast and furfuryl alcohol mixt. with sulphonic acid and hardening

Patent Number : **DE2825295**

International patents classification : B32B-027/42 C04B-025/06 C04B-043/00 C08J-009/00 C08K-003/22 C08L-061/04 C09D-005/18 E04B-001/94 G02C-000/00

• **Abstract :**

DE2825295 B Incombustible material is prepd. by (i) reacting a mixt. of (A) 62-76% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (B) 12-16% phenoplast and (C) 11.5-17.5% furfuryl alcohol with (D) sulphonic acid in quantities such that wt. ratio -SO<sub>3</sub>H gps.: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 1:10 to 1:20, and (ii) hardening, pref. after coating onto a substrate or charging to a mould.  
The material can be used as a densely structured moulded article, esp. as a sheet, rigid foam or coating, e.g. as a heat- and sound-insulating building unit or roofing material. The material is incombustible, generates no toxic smoke on burning and forms five-protective, insulating C layers in an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix.

• **Publication data :**

Patent Family : DE2825295 B 19791108 DW1979-46 \*  
GB2024230 A 19800109 DW1980-02  
SE7904953 A 19800114 DW1980-04  
JP54162789 A 19791224 DW1980-06  
BR7903614 A 19800205 DW1980-11  
FR2428060 A 19800208 DW1980-12  
ZA7902843 A 19800505 DW1980-39  
US4237236 A 19801201 DW1980-51  
DD-144555 A 19801022 DW1981-07

**US4250224** A 19810210 DW1981-09

CA1123545 A 19820511 DW1982-22  
GB2024230 B 19821006 DW1982-40  
IL--58469 A 19821130 DW1982-51  
CH-642386 A 19840413 DW1984-20  
IT1127091 B 19860521 DW1987-40

Priority n° : 1978DE-2825295 19780609

Covered countries : 13

Publications count : 15

Additional words : POLYPHENOL

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (RUHL-) RUHL E CHEM FAB CHE

Inventor(s) : NEWITZKI B

• **Accession codes :**

Accession N° : 1979-82622B [46]

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A05-C01 A08-D  
A08-F A11-C02 A12-R06 E07-A01 E10-  
A09B E34-C02  
Derwent Classes : A21 A60 A93 E33  
P73 P81 Q43

• **Update codes :**

Basic update code :1979-46  
Equiv. update code :1980-02; 1980-04;  
1980-06; 1980-11; 1980-12; 1980-39;  
1980-51; 1981-07; 1981-09; 1982-22;  
1982-40; 1982-51; 1984-20; 1987-40



⑤  
⑥ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl. 2:

C08 L 61/04

C08 L 61/12

C08 K 3/22

2

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 28 25 295 B 1

⑪  
⑫  
⑬  
⑭  
⑮

# Auslegeschrift 28 25 295

Aktenzeichen: P 28 25 295.1-43

Anmeldetag: 8. 6. 78

Offenlegungstag: -

Bekanntmachungstag: 8. 11. 79

⑯ Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲

⑳ Bezeichnung: Werkstoff und Verfahren zu seiner Herstellung

㉑ Anmelder: Erich Rühl chemische Fabrik und Chemikaliengroßhandel,  
6382 Friedrichsdorf

㉒ Erfinder: Newitzki, Berthold, 6382 Friedrichsdorf

㉓ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
DE-PS 11 44 474

Zum Verbleib  
Bitte nicht zurücksenden  
am 19. JAN. 1995  
Erledigt  
Patentschriftensammlung

DE ceased 9.6.93

GP, SE lapsed

Patent in CH & US US 4250224 (10.2.82)  
FR

DE 28 25 295 B 1

## Patentansprüche:

1. Nicht brennbarer Werkstoff, der keine toxischen Rauchgase entwickelt, auf der Basis von Phenolharzen und Furfurylalkohol, dadurch gekennzeichnet, daß er erhalten worden ist durch Umsetzung eines Gemisches aus

- A) 62–76% Aluminiumoxid,
  - B) 12–16% Phenolharz, und
  - C) 11,5–17,5% Furfurylalkohol
- mit
- D) Sulfonsäure

in einer solchen Menge, daß der Gewichtsanteil an Sulfonsäuregruppen etwa  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{20}$  der Menge des Aluminiumoxids beträgt, und anschließender Aushärtung.

2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich bis zu 3% feinteilige Kieselsäure, bis zu 0,5% anorganische Glasfritte, bis zu 0,4% gehärtetes Polyesterharz und bis zu 0,5% gehärtetes Epoxdharz einzeln oder im Gemisch enthält.

3. Werkstoff nach Ansprüchen 1 und 2, der durch Zusatz von Treibmitteln in Form eines Schaumes mit gegen Flüssigkeitsdurchtritt geschlossenen Poren erhalten worden ist.

4. Verfahren zur Herstellung eines nicht brennbaren und keine toxischen Rauchgase bildenden Werkstoffes nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus

- A) 62–76% Aluminiumoxid,
  - B) 12–16% Phenolharz, und
  - C) 11,5–17,5% Furfurylalkohol
- mit
- D) Sulfonsäure

in einer solchen Menge, daß der Gewichtsanteil an Sulfonsäuregruppen etwa  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{20}$  der Menge des Aluminiumoxids beträgt, umgesetzt und vor der Aushärtung als Überzug auf eine Unterlage aufgetragen oder in eine Form eingebracht wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminiumoxid ganz oder teilweise durch Aluminiumhydroxid  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  ersetzt wird.

6. Verfahren nach Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Härtemittel Phenol-4-sulfonsäure verwendet wird.

7. Verfahren nach Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Phenolsulfonsäure ganz oder teilweise durch Paraformaldehyd ersetzt wird.

8. Verfahren nach Ansprüchen 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonsäure im Gemisch mit Kreide oder Siliciumdioxid in feinteiliger Form zugesetzt wird.

9. Verfahren nach Ansprüchen 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch durch Zusatz von Fluorkohlenstoff-Verbindungen, Fluorchlorkohlenstoff-Verbindungen und/oder Natriumbikarbonat vor dem Erhitzen verschäumt wird.

10. Verfahren nach Ansprüchen 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemisch bis 0,4% ungesättigtes Polyesterharz mit 3% Benzoylperoxid, bis zu 0,5% Epoxdharz einschließlich 6% Härter — wobei der Härteranteil jeweils auf die Harzmenge bezogen ist —, bis zu 3% feinteilige Kieselsäure und bis zu 0,5% Glasfritte vor der Umsetzung zugesetzt

werden.

11. Verfahren nach Ansprüchen 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung aus 64,5% Aluminiumhydroxid, 13% Phenolharz, 13% Furfurylalkohol, 0,4% ungesättigtes Polyesterharz, 0,45% Epoxdharz, 2,2% Paraformaldehyd, je 1,4% Butanol und Athanol, 2,2% Butylglykol, 0,4% Glasfritte und 28% feinteiliges Siliciumdioxid mit einer Mischung aus 16 g Phenol-4-sulfonsäure und 5 g Kreide auf 100 g Aluminiumhydroxid zur Reaktion gebracht und die Masse vor dem Erhitzen auf eine Unterlage aufgetragen oder in eine Form eingebracht wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch durch Zusatz von 0,05 bis 0,3 g Natriumbikarbonat und 6 bis 30 g Fluorchlorkohlenstoff und 100 g Aluminiumoxid verschäumt wird.

Die Erfindung betrifft einen nicht brennbaren Werkstoff, der keine toxischen Rauchgase entwickelt, auf der Basis von Phenolharzen und Furfurylalkohol.

Hitzehärtbare Kunststoffpreßmassen auf der Basis von Phenolharzen und Furfurylalkohol sind aus der DE-AS 11 44 474 bekannt. Die vorgeschriebenen Preßmassen, die einen großen Spielraum im Formgebungsvorgang und eine hohe Härtungsgeschwindigkeit aufweisen sollen, weisen jedoch nicht die für den erfindungsgemäßen Stoff charakteristischen Eigenschaften auf.

Der neue Werkstoff ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß er durch Umsetzung eines Gemisches aus 62–76% Aluminiumoxid, 12–16% Phenolharz und 11,5–17,5% Furfurylalkohol mit Sulfonsäure erhalten worden ist, wobei die Sulfonsäure in einer solchen Menge vorlag, daß der Gewichtsanteil an Sulfonsäuregruppen etwa  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{20}$  der Menge des Aluminiumoxids beträgt. Anschließend wurde der Werkstoff ausgehärtet.

Nach einer zweckmäßigen Ausführungsform enthält der Werkstoff zusätzlich zu dem vorgenannten Reaktionsprodukt bis zu 3% feinteilige Kieselsäure, bis zu 0,5% anorganische Glasfritte, bis zu 0,4% gehärtetes Polyesterharz und bis zu 0,5% gehärtetes Epoxdharz einzeln oder im Gemisch.

Der Werkstoff kann als Formkörper mit dichtem Gefüge, insbesondere als Platte oder aber auch als Hartschaum oder Überzug auf beliebigen Unterlagen verwendet werden. In dieser Form dient er mit Vorteil als Bauteil- oder Bedachungsmaterial und als Schutzmaterial überall dort, wo absolute Nichtbrennbarkeit und Sicherheit gegen die Entwicklung von giftigen Rauchgasen gefordert wird.

Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Werkstoffes besteht darin, daß ein Gemisch aus 62 bis 76% Aluminiumoxid, 12 bis 16% Phenolharz und 11,5 bis 17,5% Furfurylalkohol mit Sulfonsäure als Härter umgesetzt und dieses Gemisch vor der Aushärtung entweder in eine Form eingebracht oder als Überzug auf eine Unterlage aufgebracht wird. Beim Zusammengeben des Gemisches mit der Sulfonsäure entsteht eine chemische Reaktion, die unter Wärmeent-

wicklung abläuft, wobei die Temperatur auf 110°C und mehr ansteigen kann.

Die Menge der zuzusetzenden Sulfonsäure hängt einerseits von der gewünschten Härtungsgeschwindigkeit, andererseits aber auch von der Art der verwendeten Sulfonsäure ab. Die Sulfonsäuremenge soll so gewählt werden, daß der Gewichtsanteil an Sulfonsäuregruppen etwa zwischen  $\frac{1}{10}$  und  $\frac{1}{20}$  von der Menge des im Ansatz verwendeten Aluminiumoxids beträgt. Besonders bewährt haben sich Phenol-Sulfonsäuren und unter diesen wiederum die Phenol-4-sulfonsäure.

Eine besonders günstige Ausführungsform des Verfahrens gemäß der Erfindung ergibt sich dadurch, daß das Aluminiumoxid ganz oder teilweise durch Aluminiumhydroxid  $[Al(OH)_3]$  ersetzt wird. Durch diese Maßnahme entsteht ein Werkstoff, aus dem sich unter Zerfall des Aluminiumhydroxids zu Aluminiumoxid unter Wärmeverbrauch Wasserdampf abspaltet, wodurch die Temperatur des Werkstoffes herabgesetzt und die Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche durch den entweichenden Wasserdampf herabgesetzt wird. Beide Erscheinungen wirken sich auf das Brandverhalten des Werkstoffes vorteilhaft aus.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, dem Gemisch zur Verbesserung der mechanischen und chemischen Eigenschaften noch bis zu 0,4% ungesättigtes Polyesterharz und bis zu 0,5% Epoxidharz zuzusetzen. Fügt man mit diesem Harzanteil entsprechende Mengen für diese Harze spezifische Härter zu, so härten diese Harze mit der Gesamtmasse aus.

Das Reaktionsgemisch ist auch nach dem Zusatz der Sulfonsäure zunächst eine mehr oder weniger viskose Flüssigkeit, die sich leicht in Formen einfüllen läßt. Man kann die Viskosität des Reaktionsgemisches in weiten Grenzen beeinflussen, entweder indem man Verdünnungsmittel wie Butanol oder Butylglykol in Mengen von einigen Prozent oder an sich bekannte Verdickungsmittel wie Kreide, feinteilige Kieselsäure, einteiliges Aluminiumoxid, Talkum, Magnesiumoxid oder dergleichen zusetzt. Die Erhöhung der Viskosität ist besonders dann von Bedeutung, wenn man dem Reaktionsgemisch vor der Aushärtung eine pastenartige Konsistenz verleihen will, um es auf Unterlagen zwecks Bildung einer dort erhaltenden Überzugsschicht aufzutragen. Verdickungsmittel können auch der Sulfonsäure zugesetzt werden. Beispielsweise kann man die Sulfonsäure in Form einer mit Kreide verdickten Paste zu dem Ausgangsgemisch hinzufügen. Man kann auch nach einer besonders günstigen Ausführungsform die als Härter bzw. Polymerisationsmittel dienende Sulfonsäure ganz oder teilweise durch Paraformaldehyd ersetzen.

Das Reaktionsgemisch kann auch vor der Aushärtung verschäumt werden, so daß man einen Hartschaum erhält. Zu diesem Zwecke wird das Gemisch mit entsprechenden Mengen von Treibmitteln wie Fluorkohlenstoffverbindungen, Fluorchlorkohlenstoffverbindungen und/oder Natriumbikarbonat versetzt. Die Menge des Treibmittels richtet sich dabei nach dem Raumgewicht, das man in dem entstehenden Hartschaum erzielen will.

Zu einem Werkstoff mit besonders günstigen Eigenschaften gelangt man erfindungsgemäß, wenn man eine Mischung aus 64,5% Aluminiumhydroxid, 13% Phenolharz, 13% Furfurylalkohol, 0,4% ungesättigtem Polyesterharz, 0,45% Epoxidharz, 2,2% Paraformaldehyd, je 1,4% Butanol und Äthanol, 2,2% Butylglykol, 0,4% Glasfritte und 2,8% feinteiligem Siliciumdioxid mit

einer Mischung aus 16 g Phenol-4-sulfonsäure und 5 g Kreide auf je 100 g Aluminiumhydroxid zur Reaktion bringt und die Masse vor dem Erhitzen entweder auf eine Unterlage zur Überzugsbildung aufliegt oder in eine Form einbringt. Diese Mischung kann auch mit Vorteil zur Erzeugung eines Hartschaumes benutzt werden, indem man der Mischung auf je 100 g Aluminiumoxid 0,05 bis 0,3 g Natriumbikarbonat und etwa 6 bis 30 g Fluorchlorkohlenstoff zusetzt und in einer Form vor dem Härten aufschäumen läßt.

Der erfindungsgemäße Werkstoff enthält nach der Umsetzung, innerhalb deren Kondensations- und Polymerisationsreaktionen ablaufen, die Komponenten in einer für das geforderte Brandchutzverhalten optimalen Verteilung. Diese bewirkt, daß die organischen Bestandteile bei der Verbrennung oder Verkohlungs als isolierende Kohlenstoffschichten in der Grundmatrix aus Aluminiumoxid festgehalten werden, so daß der Körper oder der Schaum seine Struktur und Form behält, ohne daß etwa flüssige Verbrennungsprodukte abtropfen oder das Gefüge zerstören. Diese festhaltenden Kohlenstoffschichten bilden im übrigen eine zuverlässige und haltbare Isolierung gegen eine unerwünschte hohe Erwärmung der inneren Teile des Gefüges. Da der erfindungsgemäße Werkstoff keinerlei Halogen- oder Antimonverbindungen enthält, wie sie in vielen Fällen für diese Zwecke üblich sind, entstehen bei der Beflammung oder Erwärmung auf hohe Temperaturen keinerlei toxische Anteile in den Rauchgasen. Daneben zeigt der Werkstoff auch beachtliche wärme- und schalldämmende Eigenschaften.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele erläutert.

#### Beispiel 1

Eine Mischung aus 71% feinteiligem Aluminiumoxid, 12,5% Furfurylalkohol, 15% Phenolresorcinharz, 0,5% Epoxidharz, 0,5% Aerosil und 0,5% Paraformaldehyd werden mit 7 g Arylsulfon je 100 g Aluminiumoxid innig vermischt. Es entsteht eine pastöse Masse, die als Überzug von 1 mm Stärke auf Dachbalken aufgetragen wird und sich hier nach etwa 10 Minuten formhaltig verfestigt und nach weiteren 25 Minuten vollständig ausgehärtet ist.

#### Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet mit dem Unterschied, daß 36% des Aluminiumoxids durch Aluminiumhydroxid  $[Al(OH)_3]$  ersetzt werden. Auch hier entsteht ein Überzug, der absolut unbrennbar ist und keine toxischen Rauchgase entwickelt.

#### Beispiel 3

Es wird eine Mischung A hergestellt aus: 100 g Aluminiumhydroxid (Tonerdehydrat), 20 g Phenolharz, 20 g Furfurylalkohol, 2 g Äthanol, 2 g Butanol, 3 g Butylglykol, 3 g Paraformaldehyd, 4 g feinteilige Kieselsäure (Aerosil®), 0,6 g Glasfritte, 0,6 g Epoxidharz, enthaltend 6% Härteranteil, 0,5 g ungesättigtes Polyesterharz, enthaltend 3% Benzoylperoxid als Härter. Diese noch fließfähige Mischung wird mit der Mischung B, bestehend aus 16 g Phenol-4-sulfonsäure und 5 g Kreide, zur Umsetzung gebracht. Unmittelbar danach wird das Gemisch in einer Holzform zur Herstellung von Platten in den Abmessungen 100 x 20 x 2 cm gegossen. Die Temperatur des Gemisches steigt im Laufe der nächsten 45 Minuten bis auf 110°C an. Die

Masse ist nach 30 Minuten soweit verfestigt, daß sie  
entformt werden kann; nach 120 Minuten ist sie völlig  
ausgehärtet. Bei der Untersuchung des Brandverhaltens  
nach DIN 4102 zeigten Proben aus dieser Masse einen  
kritischen Sauerstoffgehalt (COI) von 100%, ein  
Kriterium für die absolute Unbrennbarkeit.

Zur weiteren Erhöhung der Festigkeitseigenschaften  
können in die Platten auch an sich bekannte  
Verstärkungs- und Armierungsmittel eingebracht wer-  
den.

#### Beispiel 4

Der gleiche Ansatz wie in Beispiel 3 wurde vor dem  
Aushärten nach Zusammenfügen der Mischungen A und  
B noch mit 0,05 g Natriumbikarbonat und 6 g Fluorch-  
lorkohlenwasserstoff (Frigen<sup>®</sup>) vermischt und in ein  
offenes Gefäß gegossen. Es entstand nach dem  
Aushärten ein Hartschaum mit einem Raungewicht von  
etwa 500 g pro Liter, der im wesentlichen gegen  
Flüssigkeitsdurchtritt geschlossene Poren aufwies.